

**BIODEGRADABLE, THERMOPLASTIC SHAPED BODIES EXHIBITING AN
IMPROVED STABILITY WITH REGARD TO HYDROLYSIS AND AN IMPROVED
RESISTANCE TO STRESS CRACKING**

Doc 6

Publication number: WO0036014**Publication date:** 2000-06-22**Inventor:** KLEEMISS MICHAEL (DE); KAEDING ANNETT (DE);
WEBER GUNTER (DE); TAMKE HEIKO (DE)**Applicant:** WOLFF WALSRODE AG (DE); KLEEMISS MICHAEL
(DE); KAEDING ANNETT (DE); WEBER GUNTER (DE);
TAMKE HEIKO (DE)**Classification:****- international:** *B65D30/02; A23L3/00; B32B27/36; B65D33/01;
B65D65/46; C08G18/42; C08J5/00; C08L67/02;
C08L67/04; C08L69/00; C08L77/12; C08L87/00;
C08L101/00; C08L101/16; B65D30/02; A23L3/00;
B32B27/36; B65D33/01; B65D65/46; C08G18/00;
C08J5/00; C08L67/00; C08L69/00; C08L77/00;
C08L87/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L67/00***- european:** C08G18/42; C08L67/02; C08L67/04; C08L69/00B;
C08L77/12; C08L101/00**Application number:** WO1999EP09526 19991206**Priority number(s):** DE19981057655 19981215; DE19991051021 19991022**Also published as:**WO0036014 (A3)
EP1144507 (A3)
EP1144507 (A2)
EP1144507 (A0)
CA2354514 (A1)**Cited documents:**EP0707047
WO9734953
DE19638488
EP0750015
US5320624
more >>**Report a data error here****Abstract of WO0036014**

The invention relates to biodegradable, thermoplastic shaped bodies, especially single-layer or multilayer films, which exhibit an improved stability with regard to hydrolysis, an improved stress cracking behavior, and an improved behavior with regard to biodegradation. The inventive thermoplastic shaped bodies consist of a blend comprised of at least two different biodegradable polymers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08L 67/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/36014 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juni 2000 (22.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09526 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Dezember 1999 (06.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 57 655.2 15. Dezember 1998 (15.12.98) DE 199 51 021.0 22. Oktober 1999 (22.10.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WOLFF WALSRODE AG [DE/DE]; D-29655 Walsrode (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEEMISS, Michael [DE/DE]; Pfeiffers Garten 25a, D-30900 Wedemark (DE). KAEDING, Annett [DE/DE]; Akazienstrasse 10, D-29664 Walsrode (DE). WEBER, Gunter [DE/DE]; Am Hang 1a, D-29683 Fallingbostel (DE). TAMKE, Heiko [DE/DE]; Fallingbosteler Strasse 9a, D-29699 Bomlitz (DE). (74) Anwalt: PETTRICH, Klaus-Günter; Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: BIODEGRADABLE, THERMOPLASTIC SHAPED BODIES EXHIBITING AN IMPROVED STABILITY WITH REGARD TO HYDROLYSIS AND AN IMPROVED RESISTANCE TO STRESS CRACKING (54) Bezeichnung: BIOLOGISCH ABBAUBARE, THERMOPLASTISCHE FORMKÖRPER MIT VERBESSERTER HYDROLYSES- TABILITÄT UND SPANNUNGSRISSBESTÄNDIGKEIT (57) Abstract The invention relates to biodegradable, thermoplastic shaped bodies, especially single-layer or multilayer films, which exhibit an improved stability with regard to hydrolysis, an improved stress cracking behavior, and an improved behavior with regard to biodegradation. The inventive thermoplastic shaped bodies consist of a blend comprised of at least two different biodegradable polymers. (57) Zusammenfassung Biologisch abbaubare, thermoplastische Formkörper, insbesondere ein- oder mehrschichtige Folien mit verbesserter Hydrolysesta- bilität, Spannungsrissverhalten und biologisches Abbauverhalten enthaltend aus einem Blend aus mindestens zwei unterschiedlichen, biolo- gisch abbaubaren Polymeren.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Biologisch abbaubare, thermoplastische Formkörper mit verbesserter Hydrolysestabilität und Spannungsrissbeständigkeit

- 5 Die Erfindung betrifft biologisch abbaubare, thermoplastische, extrudierte Formkörper, insbesondere ein- oder mehrschichtige Folien mit verbesserter Hydrolysestabilität und Spannungsrissbeständigkeit.

10 Es ist bekannt, dass bestimmte Polymere wie auch andere Werkstoffe einem biologischen Abbau unterliegen können. Hauptsächlich sind hier Materialien zu nennen, die aus natürlich vorkommenden Polymeren direkt oder nach Modifizierung erhalten werden, beispielsweise Polyhydroxyalkanolate wie Polyhydroxybutyrat, plastische Cellulosen, Celluloseetherester, Celluloseester, plastische Stärken, Chitosan und Pullulan. Eine gezielte Variation der Polymerzusammensetzung oder der Strukturen,
15 wie sie von seiten der Polymeranwendung wünschenswert ist, ist bei derartigen Polymeren aufgrund des natürlichen Synthesevorgangs nur schwer und oftmals nur sehr eingeschränkt möglich. Unter den Begriffen "biologisch abbaubare und kompostierbare Polymere bzw. Formkörper" werden im Sinne dieser Erfindung Güter verstanden, die entsprechend der Prüfung nach DIN V 54 900 von 1998/1999 die
20 "Bioabbaubarkeit" testiert bekommen.

Viele der synthetischen Polymere hingegen werden durch Mikroorganismen nicht oder nur äußerst langsam angegriffen. Hauptsächlich synthetische Polymere, die Heteroatome in der Hauptkette enthalten, werden als potentiell biologisch abbaubar
25 angesehen. Eine wichtige Klasse innerhalb dieser Materialien stellen die Polyester dar. Synthetische Rohstoffe, die nur aliphatische Monomere enthalten, weisen zwar eine relativ gute biologische Abbaubarkeit auf, sind aufgrund ihrer Materialeigenschaften nur äußerst eingeschränkt anwendbar; vergl. Witt et al. in Macrom. Chem. Phys., 195 (1994) S. 793 - 802. Aromatische Polyester zeigen dagegen bei guten
30 Materialeigenschaften deutlich verschlechterte biologische Abbaubarkeit.

Aus der DE-A-44 32 161 und der EP-A-641 817 sind in neuerer Zeit verschiedene biologisch abbaubare, synthetische Polymere auf Polyester- bzw. Polyesteramid-Basis bekannt geworden. Diese besitzen die Eigenschaft, dass sie gut thermoplastisch verarbeitbar und auf der anderen Seite biologisch abbaubar sind, d.h. deren gesamte
5 Polymerkette von Mikroorganismen (Bakterien und Pilzen) mittels Enzymen gespalten und vollständig zu Kohlendioxid, Wasser und Biomasse abgebaut wird, so dass sie in einem entsprechenden Test in natürlicher Umgebung unter Einwirkung von Mikroorganismen die Bedingungen für Bioabbaubarkeit gemäß DIN V 54 900 erfüllen. Diese biologisch abbaubaren Materialien können aufgrund des thermoplastischen Verhaltens zu Halbzeugen wie Gieß- oder Blasfilmen verarbeitet werden.
10 Dennoch ist der Einsatz dieser Halbzeuge stark begrenzt. Beispielsweise ist die Hydrolysebeständigkeit und Spannungsrissbeständigkeit für viele Anwendungen nicht ausreichend oder der an sich gewünschte biologische Abbau tritt bei bestimmten Anwendungen zu schnell ein.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Formkörper, insbesondere ein- oder mehrschichtige Folien, aus biologisch abbaubaren Polymeren mit verbesserter Hydrolysebeständigkeit und verbesserter Spannungsrissbeständigkeit bereitzustellen. Unter Hydrolyse wird dabei die Zerstörung des Formkörpers durch wässrige Medien
20 verstanden, die gegebenenfalls auch einen sauren oder alkalischen pH-Wert aufweisen können.

Unter Spannungsrissbildung werden Schädigungsmechanismen verstanden, die unter Umgebungseinfluss physikalischer und/oder chemischer Art aufgrund einer Wechselwirkung mit dem umgebenden Medien in Gegenwart innerer oder äußerer mechanischer Spannungen bzw. Dehnungen auftreten.
25

Der Begriff Spannungsrissbildung (ESC = Euvirronnetal Stress Cracking and Crazing) ist in der Literatur beschrieben (E.J. Kramer, Environmental Cracking of
30 Polymers, in Developments in Polymer Fracture-1, Edited by E.H. Andrews, Science publishers LTD London, 55 -120 (1979).

Das Ziel wird dadurch erreicht, dass die Diffusion des permeierenden umgebenden wässrigen Mediums in das Gefüge des Formkörpers so langsam erfolgt, dass ein Versagen des Formkörpers durch Kettenbruch, wenn nicht verhindert, so doch verzögert wird.

5

Erfindungsgemäß wird hierzu eine Mehrphasenmorphologie der Formkörper bereitgestellt, die vorzugsweise durch einen binären Blend zweier biologisch abbaubarer Polymere erzeugt wird. Eine Mehrphasenmorphologie kann erfindungsgemäß auch durch Blends mit mehr als nur zwei biologisch abbaubaren Polymeren als Blendpartnern erzeugt werden.

10

Die Schädigungsmechanismen unter der Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium werden vorteilhaft dadurch reduziert, dass ein Blendpartner gegenüber dem Medium nur eine geringe Wechselwirkung zeigt.

15

Eine besonders vorteilhafte Mehrphasenmorphologie besteht dann, wenn der Diffusionsweg des umgebenden Mediums durch den Formkörper möglichst groß wird, z.B. bei einem schichtartigen oder lamellenartigen Aufbau der Blendpartner in mikroskopischen Dimensionen.

20

Dazu sind die Blendpartner so auszuwählen, dass eine hohe Phasenverträglichkeit, aber nicht notwendigerweise molekulare Mischbarkeit der Blendpartner besteht. Das Auftreten von Mischungslücken ist zu vermeiden. Die Phasenverträglichkeit kann dabei sowohl durch ähnliche Schmelzviskositäten der Blendpartner wie auch Extrusionsbedingungen erhöht werden.

25

Zusätzlich enthält die bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Formkörper Additive und Hilfsstoffe, wie sie weiter unten erläutert werden.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Formkörper sind ein- oder mehrschichtige Folien, die durch Coextrusion, Beschichtung, Kaschierung nach dem Stand der Technik beschrieben hergestellt werden können.

- 5 Bei einschichtigem Aufbau bestehen die entsprechenden Folien insgesamt aus einem erfindungsgemäßen Blend sowie gegebenenfalls üblichen Additiven und Hilfsstoffen, wie sie weiter unten erläutert werden. Bei mehrschichtigem Aufbau der Folie besteht mindestens eine Schicht aus einem erfindungsgemäßen Blend, wie er zuvor beschrieben wurde, sowie gegebenenfalls den erwähnten üblichen Additiven und
- 10 Hilfsstoffen. Dabei ist diese Schicht in einer besonders bevorzugten Ausführungsform als Außenschicht auf derjenigen Seite der Folie angeordnet, die bei der Anwendung in Kontakt mit dem hydrolysierenden Medium steht. Es können erfindungsgemäß aber auch mehrere oder alle Schichten der mehrschichtigen Folie wie oben für die einschichtige Folie beschrieben aufgebaut sein, wobei das Verhältnis der Blendpartner sowie die Additive und Hilfsstoffe nach Art und Menge in jeder Schicht
- 15 unterschiedlich sein können.

- Für den erfindungsgemäßen Blend werden vorzugsweise mindestens je ein Polymer aus jeder der beiden nachfolgenden mit Blendpartner (I) und Blendpartner (II)
- 20 bezeichneten Gruppen eingesetzt.

- Als Blendpartner (I) für erfindungsgemäße thermoplastische Formkörper, insbesondere ein- oder mehrschichtige Folien mit verbesserter Hydrolysebeständigkeit und Spannungsrissbeständigkeit sind geeignet:

- 25 biologisch abbaubare aliphatische oder teilaromatische Polyester, bei denen die aromatischen Säuren einen Anteil von nicht mehr als 60 Gew.-%, bezogen auf alle Säuren, ausmachen, vorzugsweise gebildet aus

- 30 a) aliphatischen bifunktionellen Alkoholen, bevorzugt linearen C₂ bis C₁₀-Dialkoholen wie insbesondere Ethandiol, Hexandiol oder ganz besonders bevor-

5 zugt Butandiol und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, bevorzugt mit 5 oder 6 C-Atomen im cycloaliphatischen Ring, wie insbesondere Cyclohexandimethanol, und/oder teilweise oder vollständig statt der Diole monomere oder oligomere Polyole auf Basis Ethylenglykol, Propylenglykol, 10 Tetrahydrofuran oder Copolymere daraus mit Molekulargewichten bis 4000, bevorzugt bis 1000, und gegebenenfalls geringen Mengen von verzweigten bifunktionellen Alkoholen, bevorzugt C₃-C₁₂-Alkyldiolen, insbesondere Neopentylglykol, und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen von höherfunktionellen Alkoholen wie vorzugsweise 1,2,3-Propantriol oder Trimethylolpropan als alkoholfunktionalisiertem Baustein sowie aus aliphatischen bifunktionellen Säuren, vorzugsweise C₂-C₁₂-Alkyldicarbonsäuren, besonders bevorzugt Bernsteinsäure oder Adipinsäure und gegebenenfalls aromatischen bifunktionellen Säuren wie vorzugsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen 15 höherfunktionellen Säuren, vorzugsweise Trimellitsäure als säurefunktionalisiertem Baustein oder

b) aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, vorzugsweise mit 2 bis 12 C-Atomen in der Alkylkette vorzugsweise Hydroxybuttersäure, Hydroxyvaleriansäure, Milchsäure, oder deren Derivaten, beispielsweise ε-Caprolacton oder Dilactid, 20

oder einer Mischung aus mehreren der genannten Polyester und/oder einem oder mehreren Copolymeren aus den Bausteinen a) und b) mit Ausnahme von reinem Polylactid oder Poly-ε-Caprolacton oder ausschließlich aus Dilactid und ε-Caprolacton gebildeten Copolymeren. 25

Weiterhin sind als Blendpartner (I) geeignet von den vorstehenden biologisch abbaubaren aliphatischen oder teilaromatischen Polyestern abgeleitete biologisch abbaubare, aliphatische oder teilaromatische Polyesterurethane, die zusätzlich zu den vor- 30

zugsweise aus den Bausteinen a) und/oder b) gebildeten Estergruppen Urethangruppen enthalten, die vorzugsweise gebildet wurden aus

- 5 c) aliphatischen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls höherfunktionellen Isocyanaten, mit vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen bzw. 5 bis 8 C-Atomen im Falle von cycloaliphatischen Isocyanaten, vorzugsweise Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, gegebenenfalls zusätzlich mit linearen und/oder verzweigten und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und/oder höherfunktionellen
- 10 Alkoholen, vorzugsweise C₃-C₁₂-Alkyldi- oder -polyole oder cycloaliphatischen Alkoholen mit 5 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise Ethandiol, Hexandiol, Butandiol, Cyclohexandimethanol, und/oder gegebenenfalls zusätzlich mit linearen und/oder verzweigten und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und/oder höherfunktionellen Aminen und/oder Aminoalkoholen mit vor-
- 15 zugsweise 2 bis 12 C-Atomen in der Alkylkette, vorzugsweise Ethylendiamin oder Aminoethanol, und/oder gegebenenfalls weitere modifizierte Amine oder Alkohole insbesondere Ethylendiaminoethansulfonsäure als freie Säure oder als Salz,
- 20 wobei der vorzugsweise aus a) und/oder b) gebildete Esteranteil mindestens 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, beträgt.

Weiterhin sind als Blendpartner (I) geeignet von den vorstehenden aliphatischen oder teilaromatischen Polyestern abgeleitete aliphatische oder teilaromatische Polyester-

25 carbonate, die zusätzlich zu den Bausteinen a) und/oder b) Carbonatgruppen enthalten, die vorzugsweise gebildet werden aus:

- 30 d) einem Carbonatanteil, der aus aromatischen bifunktionellen Phenolen, bevorzugt Bisphenol-A, und Carbonatspendern, insbesondere Phosgen, hergestellt wird, oder einem Carbonatanteil, der aus aliphatischen Kohlensäureestern oder deren Derivaten wie vorzugsweise Chlorkohlensäureestern oder alipha-

tischen Carbonsäuren oder deren Derivaten wie beispielsweise Salzen und Carbonatspendern, insbesondere Phosgen, hergestellt wird, wobei

5 der vorzugsweise aus a) und/oder b) gebildete Esteranteil mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht beträgt.

Besonders geeignet als Blendpartner (I) sind von den vorstehenden aliphatischen oder teilaromatischen Polyestern abgeleitete aliphatische oder teilaromatische Polyesteramide, die zusätzlich zu den Bausteinen a) und/oder b) Amidgruppen enthalten,
10 die vorzugsweise gebildet wurden aus

- e) aliphatischen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Aminen, bevorzugt linearen aliphatischen C₂ bis C₁₀-Diaminen, insbesondere Isophorondiamin und ganz besonders bevorzugt Hexamethyldiamin, wobei diese Amine gegebenenfalls geringe Mengen an verzweigten bifunktionellen Aminen und/oder höherfunktionellen Aminen enthalten können sowie aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, vorzugsweise mit 2 bis 12 C-Atomen in der Alkylkette bzw. C₅- oder C₆-Ring im Falle von cycloaliphatischen Säuren, bevorzugt Adipinsäure, und gegebenenfalls geringen
15 Mengen an verzweigten bifunktionellen und/oder gegebenenfalls aromatischen bifunktionellen Säuren wie beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, vorzugsweise mit 2 bis 10 C-Atomen, oder
- 20 f) säure- und aminfunktionalisierten Bausteinen, vorzugsweise mit 4 bis 20 C-Atomen in der cycloaliphatischen Kette, bevorzugt ω -Laurinlactam, besonders bevorzugt ϵ -Caprolactam,
- 25

oder einer Mischung aus e) und f), wobei der vorzugsweise aus a) und/oder b) gebildete Esteranteil mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht beträgt,
30

vorzugsweise der Esteranteil 20 bis 80 Gew.-%, und der Anteil der Amidstrukturen 80 bis 20 Gew.-% beträgt.

Bei den in erfindungsgemäßen thermoplastischen Formkörpern, insbesondere ein- oder mehrschichtigen Folien verwendeten Blendpartnern (I) kann es sich sowohl um reine Polymere als auch um Mischungen aus verschiedenen der genannten Polymere handeln, wobei im Falle von Mischungen vorzugsweise Polymere aus nur einer der vorgenannten Verbindungsklassen (Polyester, Polyesterurethane, Polyestercarbonate, Polyesteramide) verwendet werden. Besonders bevorzugt werden Polyesteramide oder Mischungen aus verschiedenen Polyesteramiden verwendet.

Als Blendpartner (II) für erfindungsgemäße Formkörper, insbesondere ein- oder mehrschichtige Folien mit verbesserter Hydrolysestabilität und Spannungsrissbeständigkeit sind geeignet aliphatische Polyester aus linearen bifunktionellen Alkoholen, wie vorzugsweise Ethylenglykol, Hxandiol oder besonders bevorzugt Butandiol und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie vorzugsweise Cyclohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie vorzugsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopenthylglycol und aus linearen bifunktionellen Säuren, wie vorzugsweise Bernsteinsäure oder Adipinsäure und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, wie vorzugsweise Cyclohexandicarbonsäure oder aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, vorzugsweise Hydroxybuttersäure oder Hydroxyvaleriansäure oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton und deren Mischungen. Als Blendpartner (II) bevorzugte, aus diesen Monomere gebildete aliphatische Polyester, Polycaprolacton und Polylactide, insbesondere Polymilchsäure, Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxybenzoesäure, Polyhydroxybuttersäure/Hydroxyvaleriansäure-Copolymere sowie Mischungen dieser Polymere und Copolymere aus den diese Mischungen bildenden Monomeren.

Ganz besonders geeignet ist Poly- ϵ -Caprolacton. Erfindungsgemäß dürfen dabei die als Blendpartner (I) und Blendpartner (II) eingesetzter Polymere nicht aus identischen Monomeren aufgebaut sein.

5 Zur Erzielung der verbesserten Hydrolysestabilität und Spannungsrissbeständigkeit ist es dabei erforderlich, dass der erfindungsgemäße Blend bei der Herstellung der erfindungsgemäßen extrudierten Formkörper einer orientierenden Beanspruchung unterworfen wird, wie sie beim Extrusionsprozess zwangsläufig auftritt, wenn der Blend durch Misch- und/oder Dosiersysteme in der gewünschten Zusammensetzung
10 in der Extrusionsanlage plastifiziert und aufgeschmolzen wird und aus der Düse austritt. Dabei lassen sich bei der bevorzugten Ausführungsform des thermoplastischen Formkörpers als ein- oder mehrschichtige Folie durch gezielte Verstreckung des Formkörpers nach der Schmelzextrusion weitere Verbesserungen der Hydrolysestabilität und der Spannungsrissbeständigkeit erzielen, die durch die
15 Wahl der Düsenspaltweite, der Abzugsgeschwindigkeit der Schmelze und im Fall der Blasfolienherstellung des Aufblasverhältnisses beeinflusst werden können.

Die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Blends lässt sich über einen weiteren Bereich variieren. So kann der Anteil des Blendpartners (I) zwischen 1 und
20 99 Gew.-% und der des Blendpartners (II) entsprechend 99 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Summe der Blendpartner betragen und durch den Anteil der Blendpartner die Einstellung der gewünschten Eigenschaften des Formkörpers wie Hydrolysestabilität, Spannungsrissbeständigkeit und die Geschwindigkeit der Schädigung durch biologischen und/oder physikalisch/chemischen Abbau eingestellt werden.

25

Ein geringer Anteil an Blendpartner (II) führt jedoch nur zu einer geringen Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit und Spannungsrissbeständigkeit, während ein hoher Anteil an Blendpartner (II) die Blockneigung insbesondere bei der Extrusion von Folien erhöht, so dass entweder die Verarbeitungsgeschwindigkeit gesenkt oder ein
30 in der Regel unerwünscht hoher Gleitmittelanteil zugesetzt werden muss.

Bevorzugt liegt daher der Anteil des Blendpartners (I) bei 10 bis 90 Gew.-% und der des Blendpartners (II) bei 90 bis 10 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist ein Anteil des Blendpartners (I) von 40 bis 60 Gew.-% und entsprechend des Blendpartners (II) von 60 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Blendpartner.

5

Die für erfindungsgemäße thermoplastische Formkörper, insbesondere ein- oder mehrschichtige Folien eingesetzten Blends können zusätzlich übliche Additive und Hilfsmittel enthalten. Bevorzugt kommen dabei folgende Additive und Hilfsmittel zum Einsatz:

10

Von 0 bis maximal 5 Gew.-% für Polyester typisch eingesetzte Nukleierungsmittel (beispielsweise 1,5-Naphthalindinatriumsulfonat oder Schichtsilikate, beispielsweise Talkum, oder Keimbildner der Nanoteilchengröße, d.h. mittlerer Teilchendurchmesser $<1\ \mu\text{m}$, aus beispielsweise Titannitrid, Aluminiumhydroxylhydrat, Bariumsulfat oder Zirkonverbindungen) und/oder 0 bis maximal 5 Gew.-% der üblichen Stabilisatoren und Neutralisationsmittel und/oder 0 bis maximal 5 Gew.-% der üblichen Gleit- und Trennmittel und/oder 0 bis maximal 5 Gew.-% der üblichen Antiblockmittel sowie gegebenenfalls Pigmente zur Einfärbung.

20

Als Stabilisatoren und Neutralisationsmittel können die üblichen stabilisierend wirkenden Verbindungen für Polyesterverbindungen eingesetzt werden. Deren Zusatzmenge liegt bei 0 bis maximal 5 Gew.-%.

25

Besonders geeignet als Stabilisatoren sind phenolische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-% und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythrityl-Tetrakis-3(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)-benzol sind besonders vorteilhaft.

30

Neutralisationsmittel sind vorzugsweise Dihydrotalcit, Calciumstearat, Calciumcarbonat und/oder Calciummontanat einer mittleren Teilchengröße von höchstens 0,7 μm , einer absoluten Teilchengröße von kleiner 10 μm und einer spezifischen Oberfläche von mindestens 40 m^2/g .

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Folie besitzt diese einen Nukleierungsmittelanteil von 0,00001 bis 2 Gew.-% und einen Stabilisatoren- und Neutralisationsmittelanteil von 0,00001 bis 2 Gew.-%.

10

Gleit- und Trennmittel sind höhere aliphatische Amide, tertiäre Amine, aliphatische Säureamide, höhere aliphatische Säureester, niedrigmolekulare polarmodifizierte Wachse, Montanwachse, cyclische Wachse, Phthalate, Metallseifen sowie Silikonöle. Besonders geeignet ist der Zusatz von höheren aliphatischen Säureamiden und Silikonölen.

15

Unter den aliphatischen Amiden sind insbesondere die Angebotsformen von Ethylenamid bis Stearylamid geeignet. Aliphatische Säureamide sind Amide einer wasserunlöslichen Monocarbonsäure (sogenannte Fettsäuren) mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Erucasäureamid, Stearinsäureamid und Ölsäureamid sind hierunter bevorzugt.

20

Geeignet als Trenn- oder Gleitmittel sind außerdem Verbindungen, die sowohl Ester- als auch Amidgruppen enthalten, wie beispielsweise Stearamid-Ethylstearat bzw. 2 Stear-Amido-Ethyl-Stearat.

25

Unter der Bezeichnung Montanwachse fällt ein Reihe von verschiedenen Verbindungen. Siehe hierzu Neumüller et al. in Römpps Chemie-Lexikon, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1974.

30

Als cyclische Wachse sind beispielsweise Komponenten wie cyclische Adipinsäuretetramethylenester bzw. 1.6-Dioxa-2.7-dioxocyclododecan, oder das homologe Hexa-

methylderivat geeignet. Solche Stoffe sind als Handelsprodukte mit dem Namen Glycolube VL bekannt.

5 Geeignete Silikonöle sind Polydialkylsiloxane, vorzugsweise Polydimethylsiloxan, Polymethylphenylsiloxan, olefinmodifiziertes Silikon, mit Polyethern modifiziertes Silikon wie z. B. Polyethylenglykol und Polypropylenglykol sowie epoxyamino- und alkoholmodifiziertes Silikon. Die Viskosität der geeigneten Silikonöle liegt im Bereich von 5 000 bis 1 000 000 mm²/s. Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 10.000 bis 100.000 mm²/s ist bevorzugt.

10

Die Menge des zugesetzten Gleitmittels beträgt 0 bis maximal 5 Gew.-%. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen ein- oder mehrschichtigen Folie besitzt diese einen Gleitmittelanteil von 0,005 bis 4 Gew.-%. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Folie besitzt diese einen
15 Gleitmittelanteil von 0,05 bis 1 Gew.-%. Bei einer mehrschichtigen Folie können eine, mehrere oder alle Schichten Gleitmittel enthalten.

Geeignete Antiblockmittel sind sowohl anorganische als auch organische Zusatzstoffe, die aufgrund ihrer Teilchengröße und/oder Form als Erhebung aus der Folien-
20 oberfläche herausragen und somit einen Abstandshaltereffekt hervorrufen.

In einer bevorzugten Form werden als anorganische Antiblockmittel die folgenden Stoffe eingesetzt:

25

Aluminiumhydroxid

Aluminiumsilikate, beispielsweise Kaolin oder Kaolinton,

Aluminiumoxide, beispielsweise Θ -Aluminiumoxid

Aluminiumsulfat

Keramiken aus Silica-Aluminiumoxiden

30

Bariumsulfat

natürliche und synthetische Kieselsäuren

- Schichtsilikate, beispielsweise Asbest,
Siliciumdioxid
Calciumcarbonat vom Calcit-Typ
Calciumphosphat
- 5 Magnesiumsilikate
 Magnesiumcarbonat
 Magnesiumoxid
 Titandioxid
 Zinkoxid
- 10 Microglaskugeln
 und als organische Antiblockmittel die folgenden Stoffe eingesetzt:
 mit dem biologisch abbaubaren Polymer unverträgliche organische Polymerisate wie
 Stärke
 Polystyrole
- 15 vernetztes und unvernetztes Polymethylmethacrylat
 vernetztes Polysiloxan (z.B. Tospearl)
 polarmodifiziertes Polyethylen (z.B. Maleinsäureanhydrid-gepfropftes Polyethylen)
 polarmodifiziertes Polypropylen (z.B. Maleinsäureanhydrid-gepfropftes Polypropy-
 len)
- 20 statistische Copolymer auf Ethylen- oder Propylenbasis mit Vinylalcohol oder Vinyl-
 acetat oder Acrylsäure oder Acrylsäureester oder Methacrylsäure oder Methacrylsäu-
 reester oder Metallsalzen der Methacrylsäure oder Metallsalze der Methacrylsäure-
 ester
 Benzoguanamin Formaldehyd Polymere.
- 25
- Die wirksame Menge an Antiblockmittel liegt im Bereich von 0 bis maximal 5 Gew.-
%. In einer besonders bevorzugten Ausführung enthält die Folie 0,005 bis 4 Gew.-%
Antiblockmittel. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführung enthält die Folie
0,05 bis 1 Gew.-% Antiblockmittel. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 1 und
- 30 20 µm, insbesondere 2-12 µm, wobei Teilchen mit einer kugelförmigen oder
 ellipsoiden Gestalt, wie in der EP-A-0 236 945 und der DE-A-38 01 535 beschrieben,

besonders geeignet sind. Besonders geeignet sind auch Kombinationen verschiedener Abstandshaltersysteme. In einer besonders bevorzugten Ausführung werden die Abstandshaltersysteme in mehrschichtigen Folien den äußeren Deckschichten zugegeben.

5

Die erfindungsgemäßen Formkörper, insbesondere in Form ein- oder mehrschichtiger Folien können 0 bis max. 10 Gew.-% Pigmente zur Einfärbung enthalten. Dabei kann es sich um organische oder anorganische Pigmente handeln. In einer besonders bevorzugten Form sind die Pigmente biologisch unbedenklich und/oder haben eine

10 Konzentration von weniger als 1 Gew.-%.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folie werden die Polymere für die gegebenenfalls mit Additiven versehene Folie bei der Rohstoffherstellung gemäß dem üblichen Stand der Technik mit den gewünschten Gewichtsmengen an organischen oder

15 anorganischen Additiven und/oder Hilfsstoffen ausgerüstet. Dies geschieht beim Granulieren des Rohstoffs beispielsweise in Zweischneckenextrudern, wo dem Rohstoff die Additive zugegeben werden. Neben dieser Art der Additivierung besteht auch die Möglichkeit, dass ein Teil oder alle notwendigen Additive einem nicht oder teilweise ausgerüsteten Rohstoff in Form eines Masterbatches zugegeben werden.

20 Unter dem Begriff Masterbatch ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Stammischung zu verstehen, insbesondere ein granulatförmiges, staubfreies Konzentrat eines Kunststoffrohstoffes mit hohen Mengen an Additiven, das in der Masseaufbereitung als Zwischenprodukt verwendet wird (als Materialzusatz zu einem nicht oder nur teilweise oder unvollständig mit Additiven ausgerüstetem Granulat), um

25 daraus Folien herzustellen, die eine bestimmte Menge an Additiven enthalten. Das Masterbatch wird vor dem Einfüllen des Polymergranulates in den Extruder in derartigen Mengen zu den nicht oder nur teilweise oder unvollständig mit Additiven ausgerüsteten Polymer-Rohstoffen zugemischt, so dass die gewünschten Gewichtsprozentanteile an Additiven und/oder Hilfsstoffen realisiert werden.

30

Die bevorzugten Materialien, aus denen neben den Additiven und/oder Hilfsstoffen die Masterbatche hergestellt werden, sind Stoffe, die mit den in dieser Erfindung genannten Polymeren verträglich sind.

5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper insbesondere in der Ausführungsform als ein- oder mehrschichtige Folie geschieht über ein übliches Extrusionsverfahren. Die in Granulatform, gegebenenfalls einschließlich der gewünschten Ad-
10 ditive und Hilfsstoffe, vorliegenden Polymere werden in einem oder mehreren Extrudern aufgeschmolzen, homogenisiert, komprimiert und über eine Ein- oder Mehrschichtdüse ausgetragen. Dabei kann es sich im Falle der bevorzugten Ausführungsform als ein- oder mehrschichtige Folie bei der Düse um eine Ringdüse zur Herstellung einer nahtlosen Schlauchfolie oder eine Flachdüse zur Herstellung einer Flachfolie handeln. Die so ausgetragene bzw. z.B. mittels Walzenpresseuren ausgezogene Folie wird anschließend bis zur Verfestigung abgekühlt. Die Kühlung kann dabei
15 sowohl über Luft als auch über Wasser oder auch mittels Kühlwalzen erfolgen. Die Kühlung kann dabei einseitig oder beidseitig, im Falle einer Schlauchfolie innen- und außenseitig oder nur innen- oder nur außenseitig erfolgen. Durch die Wahl der Düsenspaltgröße, der Abzugsgeschwindigkeit und im Fall einer Schlauchfolie des Aufblasverhältnisses kann die Orientierung und damit die Hydrolysestabilität und die
20 Spannungsrissbeständigkeit beeinflusst werden. Die Schlauchfolie kann zudem einseitig oder beidseitig geschnitten werden, so dass man eine mehrschichtige Flachfolie erhält.

Die Folie kann weiterhin nach der Abkühlung bei teilkristallinen Werkstoffen unter
25 Kristallitschmelztemperatur und bei amorphen Werkstoffen oberhalb der Glasübergangstemperatur temperiert und dann ein oder mehrfach monoaxial oder biaxial verstreckt werden, wobei das biaxiale Verstrecken nacheinander oder, insbesondere im Fall von Schlauchfolien, simultan erfolgen kann. Nach der oder den Verstreckstufen kann jeweils optional eine Fixierung der Folie durch eine Wärmebehandlung erfolgen.
30 Ein besonders geeignetes Verstreckverfahren ist dabei für das simultane biaxiale Recken von Schlauchfolien die sogenannte Double-Bubble-Technologie, bei der die

Verstreckung einer Primärblase über einen anliegenden Innendruck erfolgt. Zur gezielten Einstellung von Schrumpfeigenschaften kann die Folie anschließend einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Die Folie kann in diesem Fixierprozess wieder bis kurz unter die Kristallitschmelztemperatur erwärmt werden.

5

Sofern anschließend eine Coronabehandlung erfolgen soll, wird zwecksmäßigerweise so vorgegangen, dass die Folie zwischen zwei als Elektroden dienenden Leiterelementen hindurchgeführt wird, wobei zwischen den Elektroden eine so hohe Spannung, meist Wechselspannung (etwa 5 bis 20 kV und 5 bis 30 kHz), angelegt ist, dass Sprüh- oder Coronaentladungen stattfinden können. Durch die Sprüh- oder Coronaentladung wird die Luft oberhalb der Folienoberfläche ionisiert und reagiert mit den Molekülen der Folienoberfläche, so dass zusätzlich polare Einlagerungen in der Polymermatrix entstehen.

15 Für eine gegebenenfalls an den Reck- bzw. Fixierprozess anschließende Flammbehandlung mit polarisierter Flamme (vgl. US-A-4,622,237) wird eine elektrische Gleichspannung zwischen einem Brenner (negativer Pol) und einer Kühlwalze angelegt. Die Höhe der angelegten Spannung beträgt zwischen 400 und 3 000 V, vorzugsweise liegt sie im Bereich von 500 bis 2 000 V. Durch die angelegte Spannung erhalten die ionisierten Atome eine erhöhte Beschleunigung und treffen mit größerer kinetischer Energie auf die Polymeroberfläche. Die chemischen Bindungen innerhalb des Polymermoleküls werden leichter aufgebrochen und die Radikalbildung geht schneller vonstatten. Die thermische Belastung des Polymeren ist hierbei weitaus geringer als bei der Standardflammbehandlung, und es können Folien erhalten werden, bei denen die Siegeleigenschaften der behandelten Seite sogar besser sind als diejenigen der nicht behandelten Seite.

Bei einer sich gegebenenfalls an den Reck- bzw. Fixierprozess anschließende Plasmavorbereitung werde in einer Niederdruckkammer Gase, z. B. Sauerstoff oder Stickstoff oder Kohlendioxid oder Methan oder Halogenkohlenwasserstoffe oder Silanverbindungen oder höhermolekulare Verbindungen oder auch Mischungen hier-

30

von, einem hochenergiereichen Feld, z. B. Mikrowellenstrahlung, ausgesetzt. Es entstehen hochenergiereiche Elektronen, die auf die Moleküle treffen und ihre Energien übertragen. Hierdurch entstehen lokal radikalische Strukturen, deren Anregungszustände Temperaturen von einigen zehntausend Grad Celsius entsprechen, obwohl das Plasma selbst sich nahezu auf Raumtemperatur befindet. Dadurch besteht die Möglichkeit, chemische Bindungen aufzubrechen und Reaktionen in Gang zu setzen, die normalerweise erst bei hohen Temperaturen ablaufen können. Es bilden sich Monomerradikale und Ionen. Aus den entstandenen Monomerradikalen bilden sich - teilweise schon im Plasma - kurzkettige Oligomere, die dann auf der zu beschichtenden Oberfläche kondensieren und polymerisieren. Auf dem Beschichtungsgut scheidet sich dadurch ein homogener Film ab.

Bevor sich jedoch die Monomerradikale bzw. Ionen auf dem Substrat abscheiden, besteht außerdem zusätzlich die Möglichkeit, in der sogenannten After-Glow-Zone einen weiteren Stoffstrom den angeregten Molekülen hinzuzufügen. Hierdurch ist es möglich, einen Stoff oder ein Stoffgemisch zu erzeugen, das bei dem Auftreffen auf der Polymerfilmoberfläche einen oxidativen Angriff bei den Substratpolymeren erzeugt. Es bildet sich eine glasartige und meist hochvernetzte Schicht, die mit der Folienoberfläche fest verbunden ist. Bei geeigneter Stoffzusammensetzung ergibt sich hierdurch einen Anstieg der Oberflächenspannung auf der Folie.

In der bevorzugten Ausführungsform als ein- oder mehrschichtige Folie besitzt der erfindungsgemäße Formkörper eine Dicke von vorzugsweise kleiner als 1000 µm, insbesondere kleiner als 500 µm und ganz besonders bevorzugt kleiner als 80 µm.

Gegenstand der Erfindung ist darüber hinaus die Anwendung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formkörper in der bevorzugten Ausführungsform als ein- oder mehrschichtige Folie. Als bevorzugte Anwendung kommt der Einsatz dieser Folie insbesondere als mehrschichtige Folie in vorbehandelter oder unvorbehandelter sowie in bedruckter oder unbedruckter Form für die Verpackung in den Bereichen Lebensmitteln und Nichtlebensmitteln oder als hydrolysestabilisierte, ein- oder

mehrschichtige Folie in vorbehandelter oder unvorbehandelter Form für Schutz- und Trennfunktionen im Zusammenhang mit Kosmetik und Hygieneartikeln, beispielsweise für Babywindeln oder Damenbinden oder als hydrolysestabilisierte, ein- oder mehrschichtige Folie in vorbehandelter oder unvorbehandelter Form für den Oberflächenschutz oder die Oberflächenveredlung im Bereich der Pappe-, Papier- und Brief-
5 fensterkaschierung oder als veredelte Folie, die in vorbehandelter oder unvorbehandelter sowie bedruckter oder unbedruckter Form sowie mit Kleber versehen als Etikett oder Klebestreifen eingesetzt werden kann, in Betracht.

10 Weiterhin kann die erfindungsgemäße hydrolysestabilisierte, ein- oder mehrschichtige Folie in vorbehandelter oder unvorbehandelter Form für Treibhausabdeckungen, Mulchfolien oder zur Auskleidung von Pflanzauzuchtkästen (z.B. für die Champignon-Zucht) in den Bereichen Gartenbau bzw. Landwirtschaft oder zu Säcken veredelt zur Lagerung und Transport von Gütern, beispielsweise Biomüll ihre Anwendung
15 finden, wobei durch den Anteil der Blendpartner, den mehrschichtigen Aufbau und der Orientierung der Moleküle/Kristalle eine Steuerung der hydrolytischen und biotischen Abbaugeschwindigkeit erzielt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist darüber hinaus die Anwendung einer erfindungsgemäßen mehrschichtigen Folie als Ausgangsmaterial für die Herstellung eines Beutels,
20 der nach dem Zerfall durch den biologischen Abbauprozess seinen Inhalt freisetzt. Der Beutel kann durch Verklebung sowie durch Versiegelung der Folie hergestellt werden und sowohl geschlossen sein als auch eine Öffnung mit einem entsprechenden Verschluss oder Anschluss besitzen.

25 Für die genannten Anwendungen werden in einer besonders bevorzugten Form nur solche Stoffe eingesetzt, dass der Gesamtverbund ebenfalls biologisch abbaubar und kompostierbar gemäß der DIN V 54 900 ist.

30 Gegenstand der Erfindung ist darüber hinaus die Anwendung der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Folie als Ausgangsmaterial für die Herstellung einer Verpackungs-

oder Trenn- oder Oberflächenschutzfolie mit sehr hoher Wasserdampfdurchlässigkeit, indem diese Folie mit einer kalten oder temperierten Nadelwalze durchstochen wird. Der Einsatzzweck dieser Folie ist die Verpackung von Feuchtigkeit abgebenden Gütern, beispielsweise Brot oder verschiedene Obst- oder Gemüsesorten, oder
5 als Trenn- und Schutzfolie im Hygienebereich.

Beispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

5 Aus einem biologisch abbaubaren und kompostierbaren Polymer (Polyesteramid aus
54 % ϵ -Caprolactam, 23 % Adipinsäure und 23 % 1,4-Butandiol, LP BAK 403-004,
Bayer AG) wurde an einer Ein-Schicht-Blasfolienanlage ein Film mit einer Dicke
von 40 μm und einer Breite von 330 mm hergestellt. Das Material hatte einen MFI
von 7 (in g/10 min bei 190°C, 2,16 kg, gemessen nach DIN 53 735), einen Schmelz-
10 punkt von 125°C, gemessen nach ISO 3146 7 C2, einen Anteil an Gleitmittel von
0,3 Gew.-% und einen Antiblockanteil bzw. Nukleierungsmittelgehalt von
0,2 Gew.-%. Die maximale Extrusionstemperatur betrug 165°C, die Massetemperatur
190°C. die Schmelze wurde über eine Ringdüse ausgetragen und durch Luft abge-
kühlt. Die maximale Düsentemperatur betrug 155°C.

15

Beispiel 2

Aus einer Mischung aus dem Polymer aus Beispiel 1 als Blendpartner (I) und einem
20 Blendpartner (II) (Poly- ϵ -Caprolacton Töne P 787, Union Carbide), wobei der Anteil
des Blendpartners (II) 20 Gew.-% betrug, wurde an der gleichen Anlage aus Beispiel
1 eine einschichtige Blasfolie hergestellt. Der Blendpartner (II) hatte einen MFI von
2,8 (in g/10 min bei 190°C, 2,16 kg, gemessen nach DIN 53 735) und einen
Schmelzpunkt von 60°C, gemessen nach ISO 3146 / C2. Die maximale Extrusion-
25 stemperatur betrug 160°C, die maximale Düsentemperatur betrug 155°C. Es
konnte nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 ein flachgelegter Folien-
schlauch mit einer Gesamtdicke von 80 μm hergestellt werden.

Beispiel 3

Aus den gleichen Materialien aus Beispiel 2, wobei hier jedoch der Anteil des Blendpartners (II) 40 Gew.-% betrug, wurde an der gleichen Anlage aus Beispiel 1
5 eine einschichtige Blasfolie hergestellt. Die maximale Extrusionstemperatur betrug 160°C, die maximale Düsentemperatur betrug 150°C. Es konnte nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 ein flachgelegter Folienschlauch mit einer Gesamtdicke von 80 µm hergestellt werden.

Beispiel 4

Aus den gleichen Materialien aus Beispiel 2, wobei hier jedoch der Anteil des Blendpartners (II) 60 Gew.-% betrug, wurde an der gleichen Anlage aus Beispiel 1
15 eine einschichtige Blasfolie hergestellt. Die maximale Extrusionstemperatur betrug 155°C, die maximale Düsentemperatur betrug 135°C. Es konnte nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 ein flachgelegter Folienschlauch mit einer Gesamtdicke von 80 µm hergestellt werden.

An den gefertigten Mustern wurden die mechanischen Größen Reißfestigkeit und
20 Bruchdehnung in Längs- und Querrichtung gemäß DIN 53 455 bestimmt. Der E-Modul in Längs- und Querrichtung wurde entsprechend der DIN 53 457 bestimmt. Die Dicke der einzelnen Muster wurde nach DIN 53 370 bestimmt. Im Weiterreißversuch wurde die Weiterreißkraft als Maximalkraft und der Weiterreißwiderstand (Weiterreißkraft bezogen auf Probendicke) in Längs- und Querrichtung gemessen. Anschlie-
25 ßend wurden die Muster 24 Stunden in Wasser eingelagert. Durch die Abnahme der Reißfestigkeit, Bruchdehnung und Weiterreißwiderstand in Abhängigkeit von der Einlagerungszeit lässt sich der hydrolytische Abbau und die Spannungsrissbeständigkeit Durch die Wahl der Düsenpaltgröße, der Abzugsgeschwindigkeit und im Fall einer Schlauchfolie des Aufblasverhältnisses kann die Orientierung und damit die
30 Hydrolysestabilität und die Spannungsrissbeständigkeit beeinflusst werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Proben aus Beispiel 1, 2, 3 und 4 sind in Tabelle 1 aufgeführt und in Abb. 1 graphisch dargestellt.

5 Transmissionsselektronenmikroskopische Untersuchungen von kontrastierten Ultra-
dünnsschnitten der Folie zeigen den mehrphasigen Aufbau (Abbildungen 2 bis 7).
Durch die Formeln OSO_4 Behandlung wird die PA-reiche Phase des Blendpartners I
kontrastreich abgebildet (siehe Abb. 2). Demnach bildet der Blendpartner II eine
eigene, kristalline Phase aus, die mit dem Blendpartner I eine gute Phasenverträglichkeit
10 aufweist. Bei einem Einsatzverhältnis des Blendpartners I zu Blendpartner II
von 40/60 bilden beide Mischungskomponenten eine kontinuierliche Phase, die in
Form von Schichten mit lateralen Ausdehnungen von ca. 0,2 bis 0,4 μm besteht.

Aus dem Folienmuster wurden mit einem Trennahtschweißgerät Beutel geschweißt.
Aus jedem Folienmuster wurden jeweils fünf Beutel hergestellt. Die Beutel wurden
15 mit frischen organischen Haushaltsabfällen gefüllt und trocken bei einer Umgebung-
temperatur von ca. 15°C gelagert. In einem Abstand von jeweils einem Tag wurden
die Beutel auf Schäden durch Abbau untersucht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Proben aus Beispiel 1, 2, 3 und 4 sind in
20 Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1:

Ergebnisse des Zug- und Weiterreißversuches in Abhängigkeit von der Einlagerungszeit in Wasser

			Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Dicke		µm	41	80	80	80
E-Modul	längs	MPa	171	265	249	241
Trocken	quer	MPa	207	267	291	411
E-Modul	längs	MPa	92	237	235	194
24h Wasser	quer	MPa	146	25	254	403
Reißfestigkeit	längs	MPa	34	33	33	38
Trocken	quer	MPa	23	19	23	28
Reißfestigkeit	längs	MPa	24	32	36	40
24h Wasser	quer	MPa	7	14	21	28
Bruchdehnung	längs	%	491	516	628	696
Trocken	quer	%	621	594	594	763
Bruchdehnung	längs	%	285	471	641	683
24h Wasser	quer	%	16	408	513	708
Maximale Kraft	längs	N	9,4	18,7	21,0	22,6
Trocken	quer	N	14,8	33,0	27,0	28,6
Maximale Kraft	längs	N	5,6	10,3	15,9	19,2
24h Wasser	quer	N	10,5	28,8	25,7	30,9
Weiterreißwiders.	längs	N/mm	216	206	263	252
Trocken	quer	N/mm	337	362	332	355
Weiterreißwiders.	längs	N/mm	131	115	192	215
24h Wasser	quer	N/mm	243	316	313	352

Tabelle 2: Bioabfallbeutel - Lagerversuch mit abgelagertem Kompost

Je 5 Beutel wurden mit abgelagertem Kompost gefüllt und im Heizungskeller gelagert. Sie wurden regelmäßig auf Beschädigung untersucht.

5

Muster		Blendpartner (I)		Blendpartner (II)		Dicke [μm]		
1	100 %	BAK 403-004				40	gem.	Beispiel 1
2	80 %	BAK 403-004	20 %	Polycaprolacton		40	gem.	Beispiel 2
3	60 %	BAK 403-004	40 %	Polycaprolacton		40	gem.	Beispiel 4
4	40 %	BAK 403-004	60 %	Polycaprolacton		40	gem.	Beispiel 4
5	20 %	BAK 403-004		80 %	Polycaprolacton	40		
6				100 %	Polycaprolacton	40		
7	80 %	BAK 403-004	11 %	TIR 3700 A		40		

Lagerbedingungen: dunkel, ca. 25°C.

In Fig. 1 ist die Lagerbeständigkeit gegenüber abgelagertem Kompost graphisch dargestellt.

10

Befund

Muster	3 Tage	4 Tage	5 Tage	6 Tage	7 Tage	8 Tage
1	1 Btl mit Riss <2 cm	2 Btl mit Riss <2 cm	1 Btl mit Riss <2 cm	ohne Befund	1 Btl mit Riss <2 cm	
2	1 Btl mit Riss <2 cm	ohne Befund	2 Btl mit Riss <2 cm	2 Btl mit Riss <2cm		
3	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	1 Btl. mit Nahtriss
4	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund
5	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund
6	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund
7	3 Btl mit Riss <2 cm	2 Btl mit Riss <2 cm				

Muster	9 Tage	10 Tage	11 Tage	12 Tage	13 Tage	16 Tage
3	2 Btl mit Nahtriss	1 Btl mit Nahtriss	1 Btl mit Nahtriss			
4	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	1 Btl mit Nahtriss	ohne Befund	ohne Befund
5	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	1 Btl mit Nahtriss	3 Btl mit Loch <5 mm
6	ohne Befund	ohne Befund	ohne Befund	2 Btl mit Nahtriss	ohne Befund	1 Btl mit Loch <5 mm

Muster	18 Tage	22 Tage	23 Tage	25 Tage	27 Tage
4	ohne Befund	1 Btl mit Loch <5 mm	1 Btl mit Loch <5 mm	1 Btl mit Loch <5 mm	1 Btl mit Loch <5 mm
5	ohne Befund	1 Btl mit Loch <5 mm			
6	1 Btl mit Loch <5 mm	1 Btl mit Loch <5 mm			

5

10

Die Muster 1, 2 und 7 weisen eine ungenügende Kompostbeständigkeit mit dem Schadensbild Risse im Bereich von Falten auf. In der 2. Woche weist das Schadensbild vor allem Nahtrisse auf, ab der 3. Woche treten kleine runde Löcher im Bereich des Füllguts auf, die durch bakteriellen Abbau nach einigen Tagen zu unregelmäßigen Flächen wachsen. Ab 40 %-Anteil an Blendpartner (II) ist die Kompostbeständigkeit deutlich verbessert, die Mischung 60 % Blendpartner (II) und 40 % Blendpartner (I) war in diesem Versuch die beständigste.

Patentansprüche

1. Biologisch abbaubarer, thermoplastischer Formkörper enthaltend einen Blend aus mindestens zwei unterschiedlichen, biologisch abbaubaren Polymeren als Blendpartner (I) und Blendpartner (II), die so ausgewählt sind, dass zwischen den Blendpartnern (I) und (II) Phasenverträglichkeit aber keine molekulare Mischbarkeit besteht.
2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper einen binären Blend aus zwei unterschiedlichen, biologisch abbaubaren Polymeren enthält.
3. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Blendpartners (I) im Blend 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere 40 bis 60 Gew.-% und der Anteil des Blendpartners (II) entsprechend 99 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere 60 bis 40 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf die Summe der Blendpartner.
4. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als Blendpartner (I) biologisch abbaubare aliphatische Polyester oder teilaromatische Polyester mit einem Anteil der aromatischen Säuren von nicht mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf alle Säuren oder aus diesen Polyestern abgeleitete funktionelle Derivate in Form von Polyesterurethanen mit einem Esteranteil von mindestens 75 Gew.-%, oder Polyestercarbonaten mit einem Esteranteil von mindestens 70 Gew.-% oder Polyesteramiden mit einem Esteranteil von mindestens 20 Gew.-% oder deren Mischungen mit Ausnahme von reinem Polylactid oder Poly-ε-Caprolacton oder ausschließlich aus Dilactid und ε-Caprolacton gebildeten Copolymeren und als Blendpartner (II) biologisch abbaubare, vom Blendpartner (I) verschiedene aliphatische Polyester oder deren Mischungen eingesetzt werden.

5. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Blendpartner (I) Polyester aus

- 5 a) aliphatischen bifunktionellen Alkoholen, bevorzugt linearen C₂ bis C₁₀-Dialkoholen insbesondere Ethandiol, Hexandiol oder ganz besonders bevorzugt Butandiol und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, bevorzugt mit 5 oder 6 C-Atomen im cycloaliphatischen Ring, wie insbesondere Cyclohexandimethanol, und/oder teilweise
10 oder vollständig statt der Diole monomere oder oligomere Polyole auf Basis Ethylenglykol, Propylenglykol, Tetrahydrofuran oder Copolymere daraus mit Molekulargewichten bis 4000, bevorzugt bis 1000, und gegebenenfalls geringen Mengen von verzweigten bifunktionellen Alkoholen, bevorzugt C₃-C₁₂-Alkyldiolen, insbesondere Neopentylglykol,
15 und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen von höherfunktionellen Alkoholen wie vorzugsweise 1,2,3-Propantriol oder Trimethylolpropan als alkoholfunktionalisiertem Baustein sowie aus aliphatischen bifunktionellen Säuren, vorzugsweise C₂-C₁₂-Alkyldicarbonsäuren, besonders bevorzugt Bernsteinsäure oder Adipinsäure und
20 gegebenenfalls aromatischen bifunktionellen Säuren wie vorzugsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren wie beispielsweise Trimellitsäure als säurefunktionalisiertem Baustein
25 oder
- b) aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, vorzugsweise mit 2 bis 12 C-Atomen in der Alkylkette, vorzugsweise Hydroxybuttersäure, Hydroxyvaleriansäure, Milchsäure, oder deren Derivaten, beispielsweise ε-Caprolacton oder Dilactid,
- 30

oder einer Mischung aus mehreren der genannten Polyester und/oder einem oder mehreren Copolymeren aus den Bausteinen a) und b) eingesetzt worden.

5 6. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Blendpartner (I) aliphatische oder teilaromatische Polyesterurethane mit Urethangruppe gebildet aus

10 c) aliphatischen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls höherfunktionellen Isocyanaten, mit vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen bzw. 5 bis 8 C-Atomen im Falle von cycloaliphatischen Isocyanaten, vorzugsweise Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, gegebenenfalls zusätzlich mit linearen und/oder verzweigten und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und/oder höherfunktionellen Alkoholen, vorzugsweise C₃-C₁₂-Alkyldi- oder -polyole oder cycloaliphatischen Alkoholen mit 15 5 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise Ethandiol, Hexandiol, Butandiol, Cyclohexandimethanol, und/oder gegebenenfalls zusätzlich mit linearen und/oder verzweigten und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und/oder höherfunktionellen Aminen und/oder Aminoalkoholen mit 20 vorzugsweise 2 bis 12 C-Atomen in der Alkylkette, vorzugsweise Ethylendiamin oder Aminoethanol, und/oder gegebenenfalls weitere modifizierte Amine oder Alkohole wie insbesondere Ethylendi-
aminoethansulfonsäure, als freie Säure oder als Salz eingesetzt werden.

25

7. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Blendpartner (I) aliphatische oder aliphatisch-aromatische Polyestercarbonate mit

- d) einem Carbonatanteil, der aus aromatischen bifunktionellen Phenolen, bevorzugt Bisphenol-A, und Carbonatspendern, insbesondere Phosgen, hergestellt wird
oder
5 einem Carbonatanteil, der aus aliphatischen Kohlensäureestern oder deren Derivaten wie beispielsweise Chlorkohlensäureestern oder aliphatischen Carbonsäuren oder deren Derivaten wie beispielsweise Salzen und Carbonatspendern, beispielsweise Phosgen, hergestellt wird, eingesetzt werden.
- 10 8. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Blendpartner (I) aliphatische oder teilaromatische Polyesteramide mit Amidgruppen gebildet aus
- 15 e) aliphatischen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Aminen, bevorzugt linearen aliphatischen C₂ bis C₁₀-Diaminen, insbesondere Isophorondiamin und ganz besonders bevorzugt Hexamethyldiamin, wobei diese Amine gegebenenfalls geringe Mengen an verzweigten bifunktionellen Aminen und/oder höherfunktionellen Aminen enthalten
20 können, sowie aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, vorzugsweise mit 2 bis 12 C-Atomen in der Alkylkette bzw. C₅- oder C₆-Ring im Falle von cycloaliphatischen Säuren, bevorzugt Adipinsäure, und 5 bis 8 C-Atomen gegebenenfalls geringen Mengen an verzweigten bifunktionellen und/oder gegebenenfalls aromatischen bifunktionellen Säuren wie beispielsweise Terephthalsäure,
25 Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen von höherfunktionellen Säuren, vorzugsweise mit 2 bis 10 C-Atomen, oder

- f) säure- und aminfunktionalisierten Bausteinen, vorzugsweise mit 4 bis 20 C-Atomen in der cycloaliphatischen Kette, bevorzugt ω -Laurinlactam, besonders bevorzugt ϵ -Caprolactam,
- 5 oder einer Mischung aus e) und f).
9. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Blendpartner (II) aliphatische Polyester aus linearen bifunktionellen Alkoholen, wie vorzugsweise Ethylenglycol, Hexandiol oder besonders bevorzugt
- 10 Butandiol und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie vorzugsweise Cyclohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie vorzugsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopenthylglykol und aus linearen bifunktionellen Säuren, wie vorzugsweise Bernsteinsäure oder Adipinsäure und/oder gegebenenfalls cyclo-
- 15 aliphatischen bifunktionellen Säuren, wie vorzugsweise Cyclohexandicarbonsäure oder aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, vorzugsweise Hydroxybuttersäure oder Hydroxyvalerinsäure oder deren Derivaten, wobei Polycaprolacton, Polylactide, insbesondere Polymilchsäure, Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxibenzoessäure, Polyhydroxybuttersäure/Hydroxyvaleriansäure-Copolymere sowie Mischungen dieser Polymere und Copolymere aus
- 20 den diese Mischungen bildenden Monomeren besonders bevorzugt sind.
10. Formkörper gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Blendpartner II aus Poly- ϵ -Caprolacton mit einem Molekulargewicht
- 25 von größer 10 000 gr/mol, bevorzugt ein Molekulargewicht von 40 000 gr/mol bis 80 000 gr/mol besteht.
11. Formkörper gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Spritzgussteil, einen spritzgegossenen Blasformkörper
- 30 oder um ein extrudiertes Teil in Form von Platten, Flachfolien oder Blasfolien

oder um Fasen, Vliese oder von Wovens oder Kombinationen aus diesen Formkörpern beendet.

- 5 12. Formkörper gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine ein- oder mehrschichtige Folie handelt, bei der mindestens eine Schicht aus einem Blend der Blendpartner (I) und (II) sowie gegebenenfalls üblichen Additiven und Hilfsstoffen besteht.
- 10 13. Formkörper in Form einer ein- oder mehrschichtigen Folie gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Foliendicke kleiner als 1000 µm, vorzugsweise kleiner als 500 µm und insbesondere kleiner als 80 µm beträgt.
- 15 14. Verwendung eines Formkörpers in Form einer ein- oder mehrschichtigen Folie für die Verpackung in den Bereichen Lebensmittel oder Nichtlebensmittel oder für Treibhausabdeckungen, Mulchfolien oder zur Auskleidung von Pflanzaufzuchtkästen oder zu Säcken veredelt zur Lagerung und Transport von Gütern, oder für Schutz- und Trennfunktionen im Zusammenhang mit Kosmetik und Hygieneartikeln oder für den Oberflächenschutz oder die Oberflächenveredlung im Bereich der Pappe- und Papierkaschierung oder als Etikett oder Klebestreifen.
- 20 15. Beutel aus einer ein- oder mehrschichtigen Folie gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12, der nach dem Zerfall durch biologischen Abbau seinen Inhalt freisetzt.

Fig. 1

Beständigkeit der Folien (40 µm) gegenüber abgelagertem Kompost

